

Requested document: [JP5222320 click here to view the pdf document](#)**PRIMER COMPOSITION**

Patent Number: JP5222320
Publication date: 1993-08-31
Inventor(s): SAITO TADAO; others: 02
Applicant(s): MITSUI PETROCHEM IND LTD
Requested Patent: ☐ [JP5222320](#)
Application Number: JP19920029278 19920217
Priority Number(s):
IPC Classification: C09D5/00; C08F8/20; C09D123/28; C09D151/06
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To prepare a primer compsn. which adheres well to the surface of a polyolefin molding and bonds a coating film strongly enough to the surface by grafting an unsatd. carboxylic acid (anhydride) onto an olefin polymer and chlorinating the resulting graft copolymer.

CONSTITUTION: A graft copolymer is prepd. by grafting 0.01-10wt. % (based on the copolymer) unsatd. carboxylic acid (anhydride) onto an olefin polymer comprising 15-90mol% propylene units and 85-10mol% 4-6C alpha-olefin units and having an intrinsic viscosity η_{inh} of 0.8-2.0dl/g. The graft copolymer is chlorinated and dissolved in an org. solvent to give a primer compsn. which comprises 5-50 pts.wt. chlorinated copolymer contg. 5-35wt.% chlorine and 95-50 pts.wt. org. solvent. The compsn. adheres well to the surface of a polyolefin molding and bonds a coating film strongly enough to the surface without vapor cleaning with 1,1,1-trichloroethane.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-222320

(43) 公開日 平成5年(1993)8月31日

(51) IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/00	P P F	6904-4 J		
C 0 8 F 8/20	M G V	7167-4 J		
C 0 9 D 123/28	P F A	7107-4 J		
151/06	P G X	7142-4 J		
// C 0 8 J 7/04	C E S	7258-4 F		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平4-29278	(71) 出願人	000005887 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成4年(1992)2月17日	(72) 発明者	斉 藤 忠 雄 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
		(72) 発明者	時 田 卓 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
		(72) 発明者	稲 垣 始 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 渡辺 望稔 (外1名)

(54) 【発明の名称】 プライマー組成物

(57) 【要約】

【目的】 1, 1, 1-トリクロロエタンによる蒸気洗浄を行うことなく、樹脂成形品、特にポリプロピレン等のポリオレフィンの成形品に塗布してその表面への付着性に優れ、かつ十分な剥離強度を有する塗膜を得ることができるプライマー組成物。

【構成】 オレフィン系重合体にグラフト共重合単位として不飽和カルボン酸およびその無水物から選ばれる少なくとも1種を含有し、さらに塩素を含有する塩素化変性共重合体と、有機溶媒とを主成分とするプライマー組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】プロピレン単位(a)の含有量が15～90モル%、炭素数4～6の α -オレフィン単位(b)の含有量が10～85モル%((a)と(b)の合計含有量は100モル%)であり、かつ極限粘度 $[\eta]$ が0.8～2.0dl/gであるオレフィン系重合体に、不飽和カルボン酸およびその無水物から選ばれる少なくとも1種のグラフト共重合単位を0.1～10重量%含むようにグラフト共重合させた後、さらに塩素化してなる、塩素含量が5～35重量%である塩素化変性共重合体5

～50重量%と、有機溶媒95～50重量%とを含むプライマー組成物。

【請求項2】プロピレン単位(a)の含有量が15～90モル%、炭素数4～6の α -オレフィン単位(b)の含有量が10～85モル%((a)と(b)の合計含有量は100モル%)であり、かつ極限粘度 $[\eta]$ が0.8～2.0dl/gであるオレフィン系重合体を塩素化してなる、塩素含量が5～35重量%である塩素化重合体に、不飽和カルボン酸およびその無水物から選ばれる少なくとも1種のグラフト共重合単位を0.1～10重量%含むようにグラフト共重合してなる塩素化変性共重合体5～50重量%と、有機溶媒95～50重量%とを含むプライマー組成物。

【請求項3】前記 α -オレフィンが、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテンおよび1-ヘキセンから選ばれる少なくとも1種である請求項1または2に記載のプライマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プライマー組成物に関し、特に成形品に下塗りして成形品の表面への塗料の付着性を向上させることができるプライマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリプロピレン等のポリオレフィンの成形品の表面に塗装を施して、その付加価値を高めることが行なわれている。しかし、一般にポリオレフィンは極性に乏しく、塗料の付着性が悪い。そのため、従来は、予め成形品の表面をプライマーで処理して塗料の付着性および密着性を改善することが行なわれている。本発明者らは、無水マレイン酸をグラフトしたプロピレン/エチレン共重合体をプライマーとして用いると、素材および塗料に良好な密着性を示すことを見出し、先に提案した。(特公昭59-42693号公報、同62-21027号公報)また、スチレン-共役ジエン-スチレンの3元ブロック共重合体の水添物にヒドロキシ基を有するモノマーをグラフト共重合させてなる変性物がプライマーとして使用できることも見出し、先に提案した。(特開平2-110168号公報)

2

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記プライマー組成物をも含めて従来のプライマー組成物は、成形品の表面に1, 1, 1-トリクロロエタンによる蒸気洗浄を施した後に塗布しなければ良好な密着性を有する塗膜を得ることができなかったため、1, 1, 1-トリクロロエタンによる作業環境の悪化、ひいてはオゾン層の破壊の原因にもなるという問題点を有していた。

【0004】そこで、本発明の目的は、1, 1, 1-トリクロロエタンによる蒸気洗浄を行うことなく、樹脂成形品、特にポリプロピレン等のポリオレフィンの成形品に塗布してその表面への付着性に優れ、かつ十分な剥離強度を有する塗膜を得ることができるプライマー組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するために、第1の実施態様として、プロピレン単位(a)の含有量が15～90モル%、炭素数4～6の α -オレフィン単位(b)の含有量が10～85モル%((a)と(b)の合計含有量は100モル%)であり、かつ極限粘度 $[\eta]$ が0.8～2.0dl/gであるオレフィン系重合体に、不飽和カルボン酸およびその無水物から選ばれる少なくとも1種のグラフト共重合単位を0.1～10重量%含むようにグラフト共重合させた後、さらに塩素化してなる、塩素含量が5～35重量%である塩素化変性共重合体5～50重量%と、有機溶媒95～50重量%とを含むプライマー組成物を提供するものである。

【0006】また、本発明は、第2の実施態様として、プロピレン単位(a)の含有量が15～90モル%、炭素数4～6の α -オレフィン単位(b)の含有量が10～85モル%((a)と(b)の合計含有量は100モル%)であり、かつ極限粘度 $[\eta]$ が0.8～2.0dl/gであるオレフィン系重合体を塩素化してなる、塩素含量が5～35重量%である塩素化重合体に、不飽和カルボン酸およびその無水物から選ばれる少なくとも1種のグラフト共重合単位を0.1～10重量%含むようにグラフト共重合してなる塩素化変性共重合体5～50重量%と、有機溶媒95～50重量%とを含むプライマー組成物を提供するものである。

【0007】前記 α -オレフィンが、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテンおよび1-ヘキセンから選ばれる少なくとも1種であると、好ましい。

【0008】以下、本発明のプライマー組成物(以下、「本発明の組成物」という)について詳細に説明する。

【0009】本発明の組成物は、オレフィン系重合体にグラフト共重合単位として不飽和カルボン酸およびその無水物から選ばれる少なくとも1種を含有し、さらに塩素を含有する塩素化変性共重合体と、有機溶媒とを主成

分とするものである。

【0010】本発明に用いられるオレフィン系重合体は、プロピレンと炭素数4～6の α -オレフィンとの共重合体であり、プロピレンに由来するプロピレン単位(a)と、炭素数4～6の α -オレフィンに由来する α -オレフィン単位(b)とを有するものである。炭素数4～6の α -オレフィンとしては、例えば、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテンまたは1-ヘキセンが挙げられる。これらは1種単独でも2種以上を組み合わせても用いられる。これらの中でも、特に1-ブテンが好ましい。

【0011】このオレフィン系重合体におけるプロピレン単位(a)の含有量は、15～90モル%であり、好ましくは30～80モル%である。また、炭素数4～6の α -オレフィン単位(b)の含有量は、10～85モル%であり、好ましくは20～70モル%である。プロピレン単位(a)と α -オレフィン単位(b)の合計含有量は、100モル%である。

【0012】また、このオレフィン系重合体のデカリン中135℃で測定された極限粘度 $[\eta]$ は、適度な分子量を有し、かつ有機溶媒への溶解性および溶液粘度が良好な塩素化変性共重合体を得られる点で、0.8～2.0dl/gの範囲にあるものであり、好ましくは0.9～1.5dl/gの範囲にあるものである。

【0013】本発明でグラフト共重合単位として用いられる不飽和カルボン酸およびその無水物としては、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリルコハク酸、メサコン酸、グルタコン酸、ナジック酸、メチルナジック酸、テトラヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸等の不飽和ジカルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水アリルコハク酸、無水グルタコン酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸等の不飽和ジカルボン酸の無水物などが挙げられる。これらのグラフト共重合単位は、1種単独あるいは2種以上の組み合わせが塩素化変性共重合体に含まれていてもよい。これらのグラフト共重合単位の中でも、マレイン酸、無水マレイン酸、ナジック酸、無水ナジック酸が好ましい。

【0014】本発明で用いられる塩素化変性共重合体は、塗料との密着性および塗膜の耐水性の点から、これらのグラフト共重合単位を、0.1～10重量%、好ましくは0.2～7重量%、さらに好ましくは0.3～5重量%である。

【0015】また、この塩素化変性共重合体の塩素含有量は、有機溶媒への溶解性が良好で、溶液中に不溶分が残存せず、良好な塗装外観を得ることができ、高い凝集力を有する塗膜が得られる点で、5～35重量%、好ましくは12～28重量%である。

【0016】本発明で用いられる塩素化変性共重合体の製造は、前記オレフィン系重合体に、グラフト共重合単位をグラフト共重合させた後、さらに塩素化する方法、あるいは前記オレフィン系重合体を塩素化してなる塩素化重合体に、グラフト共重合単位をグラフト共重合する方法のいずれの方法にしたがって行ってもよい。通常、オレフィン系重合体のグラフト共重合を行った後に行う方法が好ましい。

【0017】前記オレフィン系重合体または塩素化重合体に、不飽和カルボン酸およびその無水物から選ばれる少なくとも1種のグラフト共重合単位をグラフト共重合する方法は、特に制限されず、種々の公知の方法が挙げられる。例えば、該オレフィン系重合体または塩素化重合体を有機溶媒に溶解し、前記グラフト共重合単位およびラジカル重合開始剤を添加して加熱攪拌することによりグラフト共重合する方法：該オレフィン系重合体または塩素化重合体を加熱により溶融し、得られる溶融物にグラフト共重合単位およびラジカル重合開始剤を添加し攪拌することによりグラフト共重合する方法：あるいは各成分を押し出し機に供給してグラフト共重合する方法：該オレフィン系重合体または塩素化重合体のパウダーに、前記グラフト共重合単位およびラジカル重合開始剤を有機溶剤に溶解した溶液を含浸させた後、パウダーが溶解しない温度まで加熱し、グラフト共重合する方法等を挙げることができる。

【0018】このグラフト共重合において、ラジカル重合開始剤/グラフト共重合単位の使用割合は、通常、モル比で、1/100～3/5、好ましくは1/20～1/2の範囲である。

【0019】グラフト共重合反応に用いられるラジカル重合開始剤は、オレフィン系重合体または塩素化重合体と前記グラフト共重合単位との反応を促進するものであれば何れでも良いが、特に有機ペルオキシ化合物、有機ペルエステル化合物が好ましい。有機ペルオキシ化合物の具体例としては、ベンゾイルペルオキシド、ジクロロベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ペルオキシベンゾエート)ヘキシン-3,1,4-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルアセテート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシド)ヘキサン等が挙げられ、有機ペルエステル化合物の具体例としては、tert-ブチルベンゾエート、tert-ブチルペルフェニルアセテート、tert-ブチルペルイソブチレート、tert-ブチルペルsec-オクトエート、tert-ブチルペルピバレート、クミルペルピバレート、tert-ブチルペルジエチルアセテート等が挙げられる。また、その他アゾ化合物、

5

例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチロニトリル等が挙げられる。これらのうちでは、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1, 4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ソプロピル)ベンゼン等のジアルキルペルオキシドが好ましい。

【0020】また、グラフト共重合による変性共重合体の塩素化、またはオレフィン系重合体の塩素化は、変性共重合体またはオレフィン系重合体を、適当な溶媒に溶解させた状態で、あるいは分散させた状態で行なうことができる。

【0021】塩素化に際して使用される溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、テトラドデカン等の脂肪族炭化水素、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、シクロドデカン等の脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、エチルトルエン、トリメチルベン、ジイソプロピルベンゼン等の芳香族炭化水素、クロロベンゼン、プロモベンゼン、o-ジクロロベンゼン、四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルム、プロモホルム、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素が好適である。

【0022】塩素化反応は上記溶媒中で、所定の塩素含有量に達するまで塩素ガスを導入して行なうのがよい。塩素化反応を実施するに際し、反応を効率的に進行させる目的で、紫外線や可視光線を照射したり、あるいはラジカル発生剤を使用することもできる。塩素化反応の温度は通常50ないし120℃であり、反応時間は約0.5~5時間の範囲が一般的である。

【0023】本発明で用いられる塩素化変性共重合体は、極限粘度 $[\eta]$ が0.2~1.5dl/gのものが好ましく、特に0.3~1.2dl/gのものが好ましい。

【0024】本発明の組成物のもう一つの必須成分である有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、エタノール、イソプロピルアルコール等の脂肪族アルコール、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、トリクロロエチレン、ジクロロエチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素を挙げることができる。これらは、1種でも2種以上の混合系で用いてもよい。これらの中でも、芳香族炭化水素が好ましく、特にアルキル基置換芳香族炭化水素が好ましい。

6

【0025】本発明のプライマー組成物における塩素化変性共重合体と有機溶媒の配合割合は、塩素化変性共重合体5~50重量%に対して有機溶媒95~50重量%、好ましくは、塩素化変性共重合体10~45重量%に対して有機溶媒90~60重量%である。

【0026】本発明のプライマー組成物は、前記塩素化変性共重合体および有機溶媒以外に、必要に応じて、酸化防止剤、耐候安定剤、耐熱防止剤等の各種安定剤、酸化チタンや有機顔料等の着色剤、カーボンブラック、フェライト等の導電性付与剤等の成分を含有していてもよい。

【0027】本発明の組成物は、ポリオレフィンやその他の重合体からなる成形品の表面に塗布し、その表面への塗料の付着性を改善するプライマーとして有効である。特に、本発明の組成物は、例えば、高圧法ポリエチレン、中低圧法ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチルペンテン、ポリスチレン等のポリオレフィンや、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体等のポリオレフィン共重合体からなる成形品に好適に用いることができる。

【0028】さらに本発明の組成物は、上記のポリオレフィンやその他の重合体以外にも、ポリプロピレンと合成ゴムからなる成形品、ポリアミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂等からなる自動車用バンパー等の成形品、さらには鋼板や電着処理鋼板等の表面処理にも用いることができる。また、ポリウレタン樹脂、脂肪酸変性ポリエステル樹脂、オイルフリーポリエステル樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等を主成分とする塗料、プライマー、接着剤等を塗布した表面に下塗し、その表面への塗料等の付着性を改善するとともに、鮮映性、低温衝撃性等に優れる塗膜を形成するのにも用いることができる。

【0029】本発明の組成物は、これが適用される成形品が、タルク、亜鉛華、ガラス繊維、チタン白、硫酸マグネシウム等の無機充填剤、顔料等が配合されている場合に、特に塗膜の付着性の良いプライマー塗膜を形成することかできる。また、成形品も、上記以外に種々の安定剤、紫外線吸収剤、塩酸吸収剤等が配合されていてもよい。

【0030】好ましく用いられる安定剤としては、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、テトラキス[メチレン(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、メタオクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6

7

-t-ブチルフェノール)、2, 2-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェノール)ブタン等のフェノール系安定剤、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート等のイオウ系安定剤、トリデシルホスファイト、トリノニルフェニルホスファイト等のリン系安定剤を挙げることができる。

【0031】好ましく用いられる紫外線吸収剤としては、例えば、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、パラオクチルフェニルサリチレート等を挙げることができる。塩酸吸収剤としては、例えば、ステアリン酸カルシウム等が好ましく用いられる。

【0032】本発明の組成物は、成形品への噴霧塗布に好適であり、例えば、スプレーガンにて成形品表面に吹き付けられる。成形品への塗布は常温でよく、塗布した後、自然乾燥や加熱強制乾燥等、適宜の方法によって乾燥され、塗膜を形成する。このように、成形品表面に本発明の組成物を塗布し、乾燥させて塗膜を形成した後、その成形品の塗膜の上に、静電塗装、吹き付け塗装、刷毛塗り等の方法によって塗料を塗布することができる。これらの塗料は、下塗りした後、上塗りする方法で塗布してもよい。塗料を塗布した後、塗料は、ニクロム線、赤外線、高周波加熱等の通常の方法によって塗膜を硬化させて、製品としての成形品を得る。塗膜硬化の方法は、成形品の材質、形状、塗料の性状等によって適宜選ばれる。

【0033】

【実施例】以下に実施例を示すが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。なお、以下におけるグラフト量は、酸素分析(HERAEUS社製CHN-O-RAPID)により酸素含有量を求めて、算出している。

【0034】以下において、塗膜の物性試験はつぎのように行った。

基盤目試験

JIS K 5400に記載されている基盤目試験の方法に準じて基盤目を付けた試験片を作成し、セロハンテープ(ニチバン(株)製、セロテープ)を基盤目上に張り付けた後、これを速やかに90°方向に引っ張って剥離させ、基盤目100の内、剥離されなかった基盤目数で評価した。

【0035】剥離強度

基材上に塗膜を調製し、1cm幅にてカッター刃にて基材に刃が届くまで切れ目をいれ、端部を剥離させた後、その剥離した塗膜の端部を50mm/分の速度で180

8

°方向に引っ張って、剥離強度を測定した。

【0036】耐水性試験

試験片を40℃の水中に240時間浸漬した後に基盤目試験および剥離試験を行なった。

【0037】(実施例1)

(共重合体の無水マレイン酸変性)極限粘度 $[\eta]$ が1.29dl/gであるプロピレン/ブテン(70/30モル比)共重合体100g、無水マレイン酸5g、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3(日本油脂(株)製、パーヘキシン25B)0.3gをヘンシェルミキサーで予め混合し、得られた混合物を2軸押出機(池貝鉄工(株)製、PCM-30)に供給して、樹脂温度250℃、回転数150rpmで加熱混練してグラフト共重合反応を行って、無水マレイン酸変性共重合体を得た。得られた無水マレイン酸変性共重合体の極限粘度 $[\eta]$ は0.73dl/g、無水マレイン酸のグラフト量は0.57重量%であった。

【0038】(無水マレイン酸変性共重合体の塩素化)

上記に得られた無水マレイン酸変性共重合体300gを、73℃で3リットルの四塩化炭素に完全に溶解させ、温度を保ったまま、塩素ガスを導入して約4時間反応させた。反応終了後、反応混合物に大過剰のメタノールを加えてポリマーを析出、濾別し、アセトンで繰り返し洗浄した後、減圧乾燥して塩素化変性共重合体を得た。得られた塩素化変性共重合体の極限粘度 $[\eta]$ は0.67dl/g、塩素化度は17重量%であった。この塩素化変性共重合体をトルエンに溶解して、固形分15重量%のトルエン溶液を調製した。

【0039】(塗装)得られた塩素化変性共重合体のトルエン溶液を、前処理液としてイソプロピルアルコールを用いて表面を拭いたポリプロピレン(X440:三井石油化学工業(株)品)の角板に200g/m²となるように噴霧塗布した後、上塗り塗料(日本ビーケミカル(株)製、R-271)を乾燥膜厚40μmになるように塗布して塗膜を形成した。室温で10分間放置した後、85℃のエアオープンに入れ30分間焼付け処理を行って塗膜試料を作製した。この塗膜試料を、初期および耐水試験後の基盤目試験および剥離強度試験に供した。結果を表1に示す。

【0040】(実施例2)実施例1で得られた塩素化変性共重合体のトルエン溶液を用いて、上塗り塗料を関西ペイント(株)製のソフレックス1200に替え、焼付け条件を120℃、30分に変更した以外は実施例1と同様にして塗膜試料を作製した。この塗膜試料を、初期および耐水試験後の基盤目試験および剥離強度試験に供した。結果を表1に示す。

【0041】(実施例3~5)各例において、実施例1に於ける種々の条件を変更して塩素化変性共重合体を調製して、また、前処理液も表1に示すものに代えた以外

は、実施例1と同様にして塗膜試料を作製し、初期および耐水試験後の基盤目試験および剥離強度試験に供した。結果を表1に示す。

【0042】(比較例1) 実施例1で調製した塩素化変性共重合体のトルエン溶液を用い、1, 1, 1-トリクロルエタンで蒸気洗浄したポリプロピレン製角板を用いた以外は、実施例1と同様にして塗膜試料を作製し、初期および耐水試験後の基盤目試験および剥離強度試験に

供した。結果を表1に示す。

【0043】(比較例2、3) 各例において、実施例1に於ける種々の条件を表1に示すとおりに変更して塩素化変性共重合体を調製し、また、ポリプロピレン製角板の前処理液も表1に示すものに変更して塗膜試料を作製し、初期および耐水試験後の基盤目試験および剥離強度試験に供した。結果を表1に示す。

【0044】

表1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
原料樹脂の $[\eta]$ (dl/g)	1. 2 9	1. 2 9	1. 2 9
変性樹脂 グラフト量 (重量%) $[\eta]$ (dl/g)	0. 5 7 0. 7 3	0. 5 7 0. 7 3	0. 5 7 0. 7 3
塩素化変性樹脂 塩素化度 (重量%) $[\eta]$ (dl/g)	1 7. 0 0. 6 7	1 7. 0 0. 6 7	1 7. 0 0. 6 7
塗装前処理	イソプロピル アルコール	イソプロピル アルコール	洗浄水 (*)
塗料 焼付け条件	R-271 85℃×30min	ソフレックス1200 120℃×30min	ソフレックス1200 120℃×30min
初期基盤目 初期剥離強度 (g/cm)	100/100 820	100/100 910	100/100 880
耐水試験後基盤目 耐水試験後剥離強度 (g/cm)	100/100 890	100/100 1100	100/100 850

(*) 洗浄水：東ソー（株）製 ID-112

【0045】

表1 (続き)

	実施例 4	実施例 5	実施例 6
原料樹脂の $[\eta]$ (dl/g)	1. 2 9	1. 2 9	1. 2 9
変性樹脂 グラフト量 (重量%) $[\eta]$ (dl/g)	0. 5 7 0. 7 3	0. 9 0 0. 6 2	2. 2 0 0. 6 0
塩素化変性樹脂 塩素化度 (重量%) $[\eta]$ (dl/g)	1 7. 0 0. 6 7	1 7. 7 0. 5 5	2 4. 7 0. 4 1
塗装前処理	5-フッ化 プロパノール	イソプロピル アルコール	イソプロピル アルコール
塗料 焼付け条件	ソフレックス1200 120℃×30min	ソフレックス1200 120℃×30min	ソフレックス1200 120℃×30min
初期基盤目 初期剥離強度 (g/cm)	100/100 770	100/100 720	100/100 510
耐水試験後基盤目 耐水試験後剥離強度 (g/cm)	100/100 810	100/100 710	100/100 630

【0046】

表1 (続き)

	実施例 7	実施例 8	比較例 1
原料樹脂の $[\eta]$ (dl/g)	1. 1 8	1. 1 8	1. 2 9
変性樹脂 グラフト量 (重量%) $[\eta]$ (dl/g)	0. 9 4 0. 6 2	0. 9 4 0. 6 2	0. 5 7 0. 7 3
塩素化変性樹脂 塩素化度 (重量%) $[\eta]$ (dl/g)	2 2. 1 0. 5 4	2 2. 1 0. 5 4	1 7. 0 0. 6 7

塗装前処理	イソプロピル アルコール	洗浄水 (*)	1,1,1-トリクロ ルエタン
塗料 焼付け条件	ソフレックス1200 120℃×30min	ソフレックス1200 120℃×30min	ソフレックス1200 120℃×30min
初期葎盤目 初期剥離強度 (g/cm)	100/100 770	100/100 800	100/100 830
耐水試験後葎盤目 耐水試験後剥離強度 (g/cm)	100/100 790	100/100 730	100/100 800

(*) 洗浄水：東ソー（株）製 ID-112

【0047】

表1 (続き)

	比較例 2	比較例 3
原料樹脂の $[\eta]$ (dl/g)	1.29	1.29
変性樹脂 グラフト量 (重量%) $[\eta]$ (dl/g)	0.57 0.73	0.07 1.04
塩素化変性樹脂 塩素化度 (重量%) $[\eta]$ (dl/g)	45.1 0.28	17.3 0.92
塗装前処理	イソプロピルアルコール	イソプロピルアルコール
塗料 焼付け条件	ソフレックス1200 120℃×30min	ソフレックス1200 120℃×30min
初期葎盤目 初期剥離強度 (g/cm)	96/100 320	80/100 240
耐水試験後葎盤目 耐水試験後剥離強度 (g/cm)	0/100 160	0/100 150

【0048】

【発明の効果】本発明のプライマー組成物は、1, 1, 1-トリクロルエタンによる蒸気洗浄を行うことなく、樹脂成形品、特にポリプロピレン等のポリオレフィンの

成形品に塗布してその表面への付着性に優れ、かつ十分な剥離強度を有する塗膜を得ることができ、プライマーとして好適なものである。